# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

1			e de la companya de l								
											*
										•	
, tû			: 84			9.3		in the second			
			1		***************************************						
							* * * * * * * * * * * * * * * * * * *			* · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
					· •	7. <sub>4</sub> .	4				
\$1. (A)		1.44 1.44		4		\$ s					
		**************************************						, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			A
		**			**		;**5				
			ξ'. · · · ·			ž,		Ž v w	e de la companya de La companya de la co	AL.	
					Mary 4		initi Haran kan kamen				
							te. Die termen i eine		in Anna ann an Aireann an Airean Aireann an Aireann an		
					$\frac{m_{i_1}}{m_{i_2}} = \frac{m_{i_1}}{m_{i_2}}$						
	e dec							•		-	4
	*							en e			
					ţzi'.	****		with the			
	iri	•									
.89									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	,									21	
							2 1 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1				·
											£
						29 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -			18 (19)		
	*							4			
7		·		· 3	i de la companya de l			*			
								1.0			
		er e		.4" -		* · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
					Na aft			1.6			
				·							
, ki		. ar	24 - 2 <sup>7</sup>					4			The state of the s
					100						
			Ar.	4.1							
			# · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	13	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1				*		
	A 1							1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		tr ja	
									•		
						*					2 - 1
							4				
		* *				ra e	4				į.

@ EPODOC / EPO

PN - JP6172693 A 19940621

PD - 1994-06-21

PR - JP19920352103 19921209

OPD - 1992-12-09

TI - EMULSION BLUE INK FOR MIMEOGRAPHIC PRINTING

IN - SUGAWARA TAKASHI; YAMAGUCHI MASATO; NARITA MASAHIRO; OTA MASAYUKI; ASADA KEISUKE

PA - TOHOKU RIKO KK

IC - C09D11/02; C09D11/00; C09D11/06

 Stencil process printing blue emulsion ink of good storability at specified temps. - consists of oil in water type emulsion where blue pigment in oil phase is alpha type phthalocyanine blue and beta type phthalocyanine blue of good storability

PR - JP19920352103 19921209

PN - JP6172693 A 19940621 DW199429 C09D11/02 004pp

- JP2585937B2 B2 19970226 DW199713 C09D11/02 004pp

PA - (TOHO-N) TOHOKU RIKO KK

IC - C09D11/02 ;C09D11/06

- J06172693 Stencil process printing blue emulsion ink of oil in water type emulsion (A) consists of 10-60 wt.% of oil phase (A1) and 90-50 wt.% of aq. phase (A2), in which (A1) contains as blue pigment (B) both alpha-type phthalocyanine blue (B1) and beta-type phthalocyanine blue.

- A wt.% ratio (Y) of (B2) in the whole pigment satisfies the following relation that Y up to 100/X+5, in which X is a 40 deg.C viscosity of the organic solvent (cST). (A1) contains paraffinic oil as solvent.
- Organic solvent which is contained in (A1) may be selected from the gps. of various organic solvents which are used in letterpress, offset, stencil inks, mineral oils like liquid paraffin, gas oil, kerosine, machine oil and lubricating oil.
- USE/ADVANTAGE Useful as a stencil process printing blue ink.
  More precisely, it is reddish blue and has good storability at high temps. (50-70 deg.C).(Dwg.0/0)

OPD - 1992-12-09

AN - 1994-238997 [29]

@PAJ/JPO

PN - JP6172693 A 19940621

none none none

none

AB

non

none

PD - 1994-06-21

AP - JP19920352103 19921209

IN - SUGAWARA TAKASHI; others:04

PA - TOHOKU RICOH CO LTD

TI - EMULSION BLUE INK FOR MIMEOGRAPHIC PRINTING

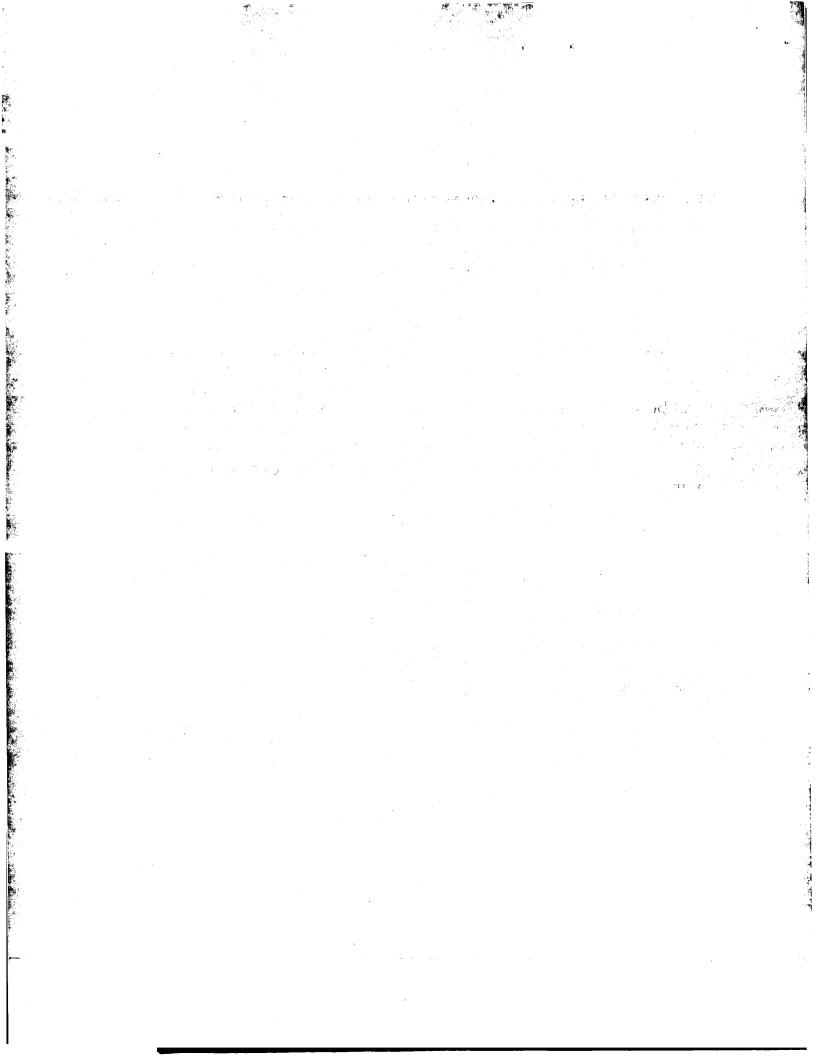
- PURPOSE:To provide the subject ink comprising a water-in-oil type emulsion comprising an oil phase containing a phase phthalocyanine blue and a water phase in a specific ratio, showing a reddish blue color, and excellent in the coloring power, fluidity and storage stability at high temperatures.

- CONSTITUTION: The objective ink comprises a water-in-oil type emulsion comprising (A) 10-50wt.%. of an oil phase containing a paraffinic oil as an organic solvent and (B) 90-50wt.%. of a water phase, the component A containing alphatype phthalocyanine blue and beta type phthalocyanine blue preferably in amounts satisfying an inequality: Y>=100/X+5 [Y is the ratio (%) of the beta type phthalocyanine blue based on the whole amount of the pigments; X is the viscosity (40 deg.C, cSt) of the organic solvent] as blue pigments.
- C09D11/02 ;C09D11/00 ;C09D11/06

none

none

none



(19) E本園特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172693

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup> C 0 9 D	11./02	識別記号 PTF	庁内整理番号 7415-4 J	F:		技術表示箇所
0001	11/00 11/06	PTB PTJ	7415-4 J 7415-4 J		,	

		審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)
(21) 出願番号	<b>特顯平4-352103</b>	(71)出願人 000221937 東北リコー株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)12月9日	宮城県柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1
		(72)発明者 菅原 孝志 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 番地の1 東北リコー株式会社内
		(72)発明者 山口 真人 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 番地の1 東北リコー株式会社内
		(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)
		最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 孔版印刷用エマルション青インキ

#### (57) 【要約】

【構成】 油相約10~50重量%と水相約90~50 重量%とからなる油中水型エマルションからなり、しか も前配油相中の青顔料として、 $\alpha$ 型フタロシアニンブル ーと3型フタコシアニンブルーとを含有する。なお、上\*  $Y \ge 100/X+5$ 

但し、式中Y及びXは以下の数値を表わす。

Y:全使用額料に対する3型フタロシアニンブルーの割合(%)

X:有機溶剤の粘度(40℃cSt)

\*記 β型フタロシアニンブルー顔料の全顔料に対する含有 割合は、下記式(I)を満足するものであることが好ま しく、また上記油相中の有機溶剤にはパラフィン系オイ ルが好ましい。

(1)

【効果】 顔料を有機溶剤中へ分散せしめても、着色力の低下や流動性の低下が発生せず、赤味の青色であって 且つ高温保存安定性に優れている。 1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 油相約10~50重量%と水相約90~50重量%とからなる油中水型エマルションからなり、しかも前記油相中の青顔料として、α型フタロシアニンブルーとを含有してなるこ\*

 $Y \ge 100/X+5$ 

但し、式中Y及びXは以下の数値を表わす。

Y:全使用顔料に対する8型フタロシアニンブルーの割合(%)

X:有機溶剤の粘度(40℃cSt)

【請求項3】 前記油相中の有機溶剤として、パラフィン系オイルを含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の孔版印刷用エマルション青インキ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は孔版印刷用エマルション 青インキに関し、詳しくは赤味の青色であり且つ高温保 存安定性に優れた孔版印刷用エマルション青インキに関 する。

[0002]

【従来の技術】孔版印刷方法は、周知のように孔版印刷原紙を用い、この原紙の穿孔部を介して原紙の一方の側より他方の側へインキを移動させることにより、紙などの被印刷物面に印刷を行なうものである。近年、輪転孔版印刷機にもマイクロコンピューター等による自動化が進み、操作が簡単になってきており、これに伴い様々な環境で印刷開始直後から良好な印刷物を入手できることが要望されている。

【0003】一方、保管条件も夏期のテント内や輸出の際の船積みなど、高温にさらされることがあり、その際 30のインキの安定性が問題となっている。従来、エマルション青インキの顔料としては、鮮やかな赤珠の青色で着色力が大きい $\alpha$ 型Cuフタロシアニンブルー(C. I. Pigment Bluel5)が好まれているが、該顔料には、有機溶剤系で使用した場合結晶成長や転移を起こし、着色力低下や流動性を著しく低下させるという問題点がある。この点を解決するために、 $\beta$ 型Cuフ $\phi$ %

 $Y \ge 100/X+5$ 

但し、式中Y及びXは以下の数値を表わす。

Y: 全使用領料に対する $\beta$ 型フタロシアニンブルーの割 40 合 (%)

X:有機溶剤の粘度(40℃cSt)

【0006】本発明者らは、前記目的を達成するため、 種々研究の結果、袖中水型エマルションの袖相中の青額 料として、特定の2種類の顔料を併用することで、赤珠 の青色で且つ高温保存安定性に優れたものとなり、特に その両顔料の使用比率を特定範囲に設定することで高温 保存安定性をより確実にするという効果を見出し、また 使用する有機溶媒としてはパラフィン系オイルが好まし いことを見出した。本発明はそれらに基づいてなされた 2

\*とを特徴とする孔版印刷用エマルション青インキ。

【請求項2】 前記3型フタロシアニンブルー顔料の全顔料に対する含有割合が、下記式(I) を満足するものであることを特徴とする請求項1に記載の孔版印刷月エマルション青インキ。

(1)

※ロシアニンブルー(C. I. Pigment Blue 15:3)やε型Cuフタロシアニンブルー(C. I. Pigment Blue15:6)、顔料の表面処理 10 (C. I. Pigment Blue15:2)、塩素置換(C. I. Pigment Blue15:2)、塩素置換(C. I. Pigment Blue15:1)のように、様々な方法が用いられているが、β型Cuフタロシアニンブルー及び塩素置換では、インキの色相が黄味の肯色に代わってしまい鮮やかな赤味の青色が得られず、またε型Cuフタロシアニンブルー及び顔料の表面処理ではインキの色相、結晶成長や転移に関しては問題はないが、高価であるという欠点がある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的 は、前記従来技術の欠点を除去し、輪転孔版印刷機において、エマルション高温 (50~70℃) 安定性に優れ、しかも赤味の青色である孔版印刷用エマルション青インキを提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、油相約 10~50重量%と水相約90~50重量%とからなる油中水型エマルションからなり、しかも前記油相中の青顔料として、企型フタロシアニンブルーとβ型フタロシアニンブルーとを含有してなることを特徴とする孔版印刷用エマルション青インキが提供され、東に該青インキにおいて、前記6型フタロシアニンブルー顔料の全額料に対する含有割合が、下記式(I)を満足するものであることを特徴とする孔版印刷用エマルション青インキが提供され、更に該青インキにおいて、前記油相中の有機溶剤として、パラフィン系オイルを含有してなることを特徴とする孔版印刷用エマルション青インキが提供される

(1)

ものである。

【0007】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の孔版印刷用エマルション青インキは、油相約10~50重量%と水相約90~50重量%とからなる油中水型エマルションからなるが、前記油相は、顔料成分、有機溶剤(油成分)、樹脂、乳化剤等から構成され、また前記水框は、水、電解質、防腐・防かび剤、酸化防止剤、水蒸発防止剤、水溶性高分子等から構成される。これらの構成成分には、エマルションの形成を阻害しない公知のものが使用される。

使用する有機溶媒としてはパラフィン系オイルが好まし 【0008】本発明のエマルション青インクにおいていことを見出した。本発明はそれらに基づいてなされた 50 は、油相中の青顔料成分として、α型Cuフタロシアニ

ンプルー(C. I. Pigment Blue15)と β型Cuフタロシアニンブルー (C. I. Pigmen t Blue15:3)とが併用される。このことによ り、有機溶剤中への分散を行なっても、着色力の低下や 流動特性の低下が発生せず、赤味の青色で且つ保存安定 性に優れたものとなる。また、この両顔料の使用比率 を、前記式(1)を満足する範囲とすることによって、 より確実に髙温保存安定性を向上させたものとなる。

【0009】本発明で用いられる油相中の有機溶剤とし ては、パラフィン系オイルが好ましいが、通常使用され 10 ている凸版印刷用、オフセット印刷用、スクリーン印刷 用等の有機溶剤、及びナフテン系オイルでもよく、例え ば、流動パラフィン、スピンドル油、軽油、灯油、マシ ン油、潤滑油等の鉱物油;オリーブ油、ナタネ油、ヒマ シ油、大豆油等の植物油等が使用される。また、本発明 においては合成油も使用できる。合成油を使用する場 合、種々の化合物が利用できる。代表的な合成ビヒクル には、ポリイソプチレン類、水衆化ポリデセン類、トリ メチロールプロパンエステル類、ネオペンチルエステル 及びペンタエリトリトールエステル、ジ(2-エチルへ 20 キシル) セパケート、ジ(2-エチルヘキシル) アジベ ート、ジプチルフタレート、フルオロカーボン類、珪案 エステル領、シラン類、リン含有酸類のエステル領、液 体尿紊、フェロセン誘導体類、水素化合成油類、鎖状ポ リフェニル類、シロキサン類及びシリコン類(ポリシロ キサン類)、プチル置換ピス (p-フェノキシフェニ ル)エーテル領に代表されるアルキル置換ジフェニルエ ーテル類、フェノキシフェニルエーテル類などが挙げら れる。

【0010】インキと紙との固着性、油相中の顔料の分 30 散性等の向上を目的として、油相中に樹脂が使用される が、その例としては、フェノール樹脂、マレイン酸樹 脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ゴム誘導体樹脂等が挙げ られ、これらは単独であるいは2種類以上組み合わせ用 いられる。

【0011】本発明で用いられる乳化剤は、好ましくは 非イオン系界面活性剤であり、例えば、ソルビタン高級 脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂 肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセ リド及び高級アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸 40 等の酸化エチレン付加物等が挙げられる。これらを単独 であるいはHLBの異なるものを2種以上組み合わせて 安定性の高いエマルションを調望する。

【0012】また、本発明で用いられる水相中の蒸発防 止剤發凝結防止剤としては、エチレングリコール、ソル ビトール、グリセリンなど多価アルコールや、ポリエチ レングリコール等が用いられる。防腐・防かび剤として は、例えば、芳香族ヒドロキシ化合物及びその塩素化合 物、サリチル酸、フェノール酸、p-オキシ安息香酸メ ドロ酢酸等が用いられる。

【0013】水相中で用いられる水溶性高分子として . は、例えば、デンプン、マンナン、アルギン酸ソーダ、 ガラクタン、トラガントガム、アラピアガム、ブルラ ン、デキストラン、キサンタンガム、ニカワ、ゼラチ ン、コラーゲン、カゼイン等の天然高分子;キルボキシ メチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチ ルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロ キシプロピルメテルセルロース、ヒドロキシメチルデン プン、カルポキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプ ン等の半合成高分子; アクリル酸樹脂及びポリアクリル 酸ナトリウム、ポリアクリル酸トリエタノールアミンな どのアクリル酸樹脂誘導体、ポリビニルアルコール、ボ リピニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレ ンオキサイド、ポリビニルメチルエーテルなどの合成高 分子等が用いられる。

**:** .

【0014】本発明のエマルション青インキの調製に当 っては、油相は、通常公知の分散機で前記顔料を分散さ せ、それを有機容剤あるいはその他の油相組成物で稀釈 する。稀釈には通常、公知の撹拌機が使用される。水相 には、水相組成物が通常、撹拌機により混合される。出 来上がった油框、水相は、通常公知の乳化機を使用し、 容易に乳化される。分散、稀釈、乳化等の製造方法、手 段は適宜変更できる。

[0015]

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明 するが、本発明はこれらに限定されるものではない。な お、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0016】 実施例1

以下に示される処方の原料を使用した。

α型Cuフタロシアニンブルー 4.5部 **β型Cuフタロシアニンブルー 1.5部** ソルピタンセスキオレエート (乳化剤) 5部 (溶剤) パラフィン系オイル 16部 イオン交換水 34.17部 (**k**) (凍結防止剤) ニチレングリコール 10.00部 28.00部 (水溶性高分子) 1%ポリアクリル酸水溶液 10%水酸化ナトリウム水溶液 (增纳部) 0.83部 註) 全使用顔料に対する B型 C u フタロシアニンの割 合:25%

オイル粘度: 121cSt

【0017】顔料分散体の顕整はCuプタロシアニンプ ルー、パラフィン系オイル及び界面活性剤、更に場合に よりアルキド歯脂を3本ロールで練肉することで行な い、続いてオイルと顔料分散体、また、必要に応じてロ ジン変性フェノール樹脂等のゲルワニスを少量加え、こ れらを均一に混合撹拌機で混合したものを油相とした。 また、水相の野製は、アクリル酸ポリマーを水に一晩受 **敢し、これにエテレングリコールを加えた後、撹拌しな** チル、p-オキシ安息香酸エチル等、ソルビン酸、デヒ 50 がら増粘剤である水酸化ナトリウム水溶液を加えること 5

によって行ない、増粘したものを水相とした。次に、上 記油相に上記水相を加え乳化することによって、孔版印 刷用エマルション青インキを得た。

【0018】実施例2~7及び比較例

表1に記載した処方で実施例1と同様な方法で孔版印刷 用エマルション青インキを得た。また、表1に全使用顔 料に対するβ型Cuフタロシアニンの割合、有機溶剤の\* \*種類、有機溶剤の粘度も記載した。

【0019】 (評価) 以上のインキを用い、70℃の環境下に保存し、ピスコテスター (リオン社製) (23℃) にて測定し、粘度上昇の割合を高温保存安定性として評価した。その結果を表1に示す。

[0020]

【表1】

	全質料に対する β型Cuフタロシアニ ンプル一の割合	有機溶剤 の粘度 ¼0℃cSt	有機溶剤 の種類	保存安定性
実施例 1	25	121	パラフィン	
実施例 2	25	10	パラフィン	0
実施例 3	50	4.7	パラフィン	0
実施例 4	50	10	ナフテン	0
実施例 5	25	10	ナフテン	Δ
実施例 6	1	40	パラフィン	×
実施例 7	10	4.7	パラフィン	×
比較例	0	121	パラフィン	××

注)○:70℃、7日後の粘度上昇の割合が1.4倍未満 Δ:70℃、7日後の粘度上昇の割合が1.4倍以上、2.0倍 未満

×: 70℃、7日後の粘度上昇の割合が2.0倍以上、2.5倍 未満

××:70℃、7日後の粘度上昇の割合が2.5倍以上 【0021】

【発明の効果】 請求項1の孔版印刷用エマルション青イ 30 ンキは、油中水型エマルションの油相中の青額料として、 α型フタロシアニンブルーと β型フタロシアニンブルーとを含有するものとしたことから、有機溶剤中への分散を行なっても、着色力の低下や流動性の低下が発生

せず、赤味の青色であって且つ高温保存安定性に優れたものである。

【0022】 請求項2の孔版印刷用エマルション青インキは、前記8型フタロシアニンブルー類科の全額科に対する含有割合を前記式(I)を満足するものとしたことから、高温保存安定性の向上をより確実にするという効果が加わる。

【0023】請求項3の孔版印刷用エマルション青インキは、前記油相中の有機溶剤としてバラフィン系オイルを含有するものとしたことから、高温保存安定性が更に向上したものとなるという効果が加わる。

#### フロントページの続き

(72)発閉者 成田 昌宏

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 番地の1 東北リコー株式会社内 (72)発明者 大田 真之

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 番地の1 東北リコー株式会社内

(72)発明者 浅田 啓介

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 番地の1 東北リコー株式会社内